

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2001-213962(P2001-213962  
A)

(43)【公開日】

平成13年8月7日(2001. 8. 7)

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2001 - 213962 (P2001 -  
213962A )

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 13 year August 7 day (2001.8 . 7)

## Public Availability

(43)【公開日】

平成13年8月7日(2001. 8. 7)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 13 year August 7 day (2001.8 . 7)

## Technical

(54)【発明の名称】

レーザー加工用ポリイミド樹脂及びその溶液組  
成物

(51)【国際特許分類第7版】

C08G 73/10

C08K 5/00

C08L 79/08

// C08J 7/00 CFG

307

【FI】

C08G 73/10

C08K 5/00

C08L 79/08 Z

C08J 7/00 CFG

307

【請求項の数】

5

【出願形態】

OL

【全頁数】

8

(54) [Title of Invention]

**POLYIMIDE RESIN AND ITS SOLUTION  
COMPOSITION FOR LASER MACHINING**

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C08G 73/10

C08K 5/00

C08L 79/08

//C08J 7/00 CFG

307

[FI]

C08G 73/10

C08K 5/00

C08L 79/08 Z

C08J 7/00 CFG

307

[Number of Claims]

5

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

8

**【テーマコード(参考)】**

4F0734J0024J043

**【Fターム(参考)】**

4F073 AA06 BA31 CA46 CA49 4J002 CM041  
EB026 ED026 ED056 EH036 EJ026 EL066  
EL086 EL106 EP016 EU016 EU046 EV206  
FD200 FD206 GP00 GQ00 4J043 PA02 PA04  
PA08 PC016 QB15 QB26 RA35 SA06 SB01  
TA22 TB01 TB03 UA011 UA021 UA041  
UA042 UA081 UA082 UA121 UA122 UA131  
UA132 UA141 UA142 UA262 UA761 UA762  
UB021 UB022 UB121 UB122 UB131 UB132  
UB152 UB321 UB351 UB402 WA09 WA16  
XA16 XA17 XA19 XB13 XB17 XB19 YA23  
ZA12 ZA23 ZA60 ZB03 ZB11

**Filing****【審査請求】**

未請求

**(21)【出願番号】**

特願2000-27003(P2000-27003)

**(22)【出願日】**

平成12年2月4日(2000. 2. 4)

**Parties****Applicants****(71)【出願人】****【識別番号】**

000157603

**【氏名又は名称】**

丸善石油化学株式会社

**【住所又は居所】**

東京都中央区八丁堀2丁目25番10号

**Inventors****(72)【発明者】****【氏名】**

勝村 庸介

**【住所又は居所】**

東京都文京区本郷7-3-1

**(72)【発明者】****【氏名】****[Theme Code (For Reference)]**

4 F0734J0024J043

**[F Term (For Reference)]**

4 F073 AA06 BA 31 CA46 CA49 4J002 CM041 EB026  
ED026 ED056 EH036 EJ026 EL066 EL086 EL106 European  
Patent 016 EU 016 EU 046 EV206 FD200 FD206 GP00  
GQ00 4J043 PA02 PA04 PA08 PC 016 QB15 QB26 RA35  
SA06 SB01 TA22 TB01 TB03 UA011 UA021 UA041  
UA042 UA081 UA082 UA121 UA122 UA1 31 UA132  
UA141 UA142 UA262 UA761 UA762 UB021 UB022  
UB121 UB122 UB1 31 UB132 UB152 UB321 UB351  
UB402 WA09 WA16 XA16 XA17 XA19 XB13 XB17 XB19  
YA23 ZA12 ZA23 ZA60 ZB03 ZB11

**[Request for Examination]**

Unrequested

**(21) [Application Number]**

Japan Patent Application 2000 - 27003 (P2000 - 27003 )

**(22) [Application Date]**

2000 February 4 days (2000.2 . 4)

**(71) [Applicant]****[Identification Number]**

000157603

**[Name]**

MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD.

**[Address]**

Tokyo Prefecture Chuo-ku Hatchobori 2-25-10

**(72) [Inventor]****[Name]**

Yousuke Katsumura

**[Address]**

Tokyo Prefecture Bunkyo-ku Hongo 7 - 3 - 1

**(72) [Inventor]****[Name]**

入江 信

【住所又は居所】

千葉県船橋市前原西5-10-15

## Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100091247

【弁理士】

【氏名又は名称】

小林 雅人 (外1名)

## Abstract

(57)【要約】

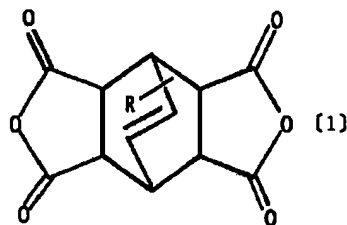
【課題】

低エネルギーの照射でも効率良く、かつ高精度でレーザー加工ができ、しかも加工部位周辺に黒色滓の付着をほとんど引き起こさないレーザー加工用ポリイミド樹脂と、その溶液組成物を提供する。

【解決手段】

本発明のレーザー加工用ポリイミド樹脂は、一般式〔1〕

【化 1】



(式中、R は水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基を表す)で表されるビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物又はそのアルキル置換誘導体〔成分(a<sub>1</sub>)〕、或いは、当該成分(a<sub>1</sub>)とその他のテトラカルボン酸二無水物〔成分(a<sub>2</sub>)〕との混合物からなる酸二無水物成分(A)と、ジアミン成分(B)との脱水縮合反応により得られることを特徴とし、又、本発明のレーザー加工用ポリイミド樹脂溶液組成物は、このポリイミド樹脂及び溶剤を必須成分として含むことを特徴とする。

Irie trust

[Address]

Chiba Prefecture Funabashi City Maehara west 5 - 10 - 15

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100091247

[Patent Attorney]

[Name]

Kobayashi Masato (1 other )

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

It is efficient at same time with high precision laser machining is possible, furthermore in fabrication site periphery deposit of black slag for most part does not cause it offers even with lighting of low energy, polyimide resin and solution composition which for laser machining.

[Means to Solve the Problems]

As for polyimide resin for laser machining of this invention, General Formula {1}

[Chemical Formula 1]

It is acquired bicyclo [2.2 . 2] octo-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride or that alkyl substituted derivative which is displayed with (In Formula, R displays alkyl group of hydrogen atom or carbon number 1~4. ) [component (a<sub>1</sub>)], or, this said component (a<sub>1</sub>) with other tetracarboxylic acid dianhydride [component (a<sub>2</sub>)] with acid dianhydride component which consists of blend (A) with, diamine component (B) with by water-eliminating condensation reaction to make feature, polyimide resin solution composition for laser machining of the also, this invention includes this polyimide resin and solvent as essential ingredient it makes feature.

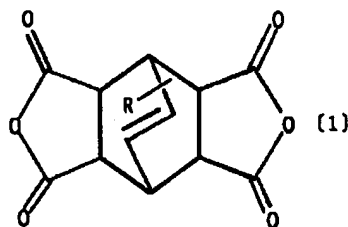
## Claims

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

## 一般式(1)

## 【化 1】



(式中、R は水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基を表す)で表されるビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物又はそのアルキル置換誘導体[成分(a<sub>1</sub>)]、或いは、当該成分(a<sub>1</sub>)とその他のテトラカルボン酸二無水物[成分(a<sub>2</sub>)]との混合物からなる酸二無水物成分(A)と、ジアミン成分(B)との脱水縮合反応により得られることを特徴とするレーザー加工用ポリイミド樹脂。

## 【請求項 2】

その他のテトラカルボン酸二無水物[成分(a<sub>2</sub>)]が、脂肪族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物及び芳香族テトラカルボン酸二無水物よりなる群から選ばれる少なくとも一種又は二種以上である請求項 1 に記載のレーザー加工用ポリイミド樹脂。

## 【請求項 3】

ジアミン成分(B)が、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン、芳香族ジアミン及びジアミノポリシロキサンよりなる群から選ばれる少なくとも一種又は二種以上である請求項 1 又は 2 に記載のレーザー加工用ポリイミド樹脂。

## 【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のポリイミド樹脂及び溶剤を必須成分として含むレーザー加工用ポリイミド樹脂溶液組成物。

## 【請求項 5】

溶剤が、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-バレロラクトン又はγ-ブチロラクトンよりなる群から選ばれる少なくとも一種又は二種以上である請求項 4 に記載のレーザー加

[Claim(s)]

[Claim 1]

General Formula {1}

[Chemical Formula 1]

It is acquired bicyclo [2.2 . 2]

octo-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride or that alkyl substituted derivative which is displayed with (In Formula, R displays alkyl group of hydrogen atom or carbon number 1~4. ) [component (a<sub>1</sub>)], or, this said component (a<sub>1</sub>) with other tetracarboxylic acid dianhydride [component (a<sub>2</sub>)] with acid dianhydride component which consists of blend (A ) with, diamine component (B ) with by water-eliminating condensation reaction polyimide resin. for laser machining which is made feature

[Claim 2]

Other tetracarboxylic acid dianhydride [component (a<sub>2</sub>)], at least one kind which is chosen from group which consists of aliphatic tetracarboxylic acid dianhydride, alicyclic tetracarboxylic acid dianhydride and aromatic tetracarboxylic acid dianhydride or polyimide resin. for laser machining which is stated in Claim 1 which is two kinds or more

[Claim 3]

diamine component (B ), at least one kind which is chosen from group which consists of aliphatic diamine, alicyclic diamine, aromatic diamine and diamino polysiloxane or polyimide resin. for laser machining which is stated in Claim 1 or 2 which is two kinds or more

[Claim 4]

polyimide resin solution composition. for laser machining which includes polyimide resin and solvent which are stated in any of Claim 1 to 3 as essential ingredient

[Claim 5]

solvent, N- methyl pyrrolidone, N, N- dimethylformamide, N, N- dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, ; gamma -valerolactone or the; gamma at least one kind which is chosen from group which consists of -butyrolactone or polyimide resin solution composition. for laser machining which is stated in

工用ポリイミド樹脂溶液組成物。

## Specification

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、レーザー加工用に適したポリイミド樹脂及びその溶液組成物に関する。

更に詳しくは、本発明は、紫外レーザー光による微細加工において、エネルギー効率が高く、分解により発生する黒色滓が極めて少ないポリイミド樹脂及びその溶液組成物に関する。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

エキシマーレーザーに代表される紫外レーザー光を、その波長域に吸収をもつ材料に対しあるレベル以上のエネルギーで照射すると、照射部分が分解、飛散するAPD(Ablative Photodecomposition)という過程がおこる。

このAPD過程は高速反応で、これを応用した加工は、照射部分の周囲に熱的な損傷が少なく、加工精度も優れているため、近年各種樹脂への適用が研究されてきている。

#### 【0003】

その中で、ポリイミド樹脂に対しては、ポリイミド前駆体に特定の芳香族多環式化合物を混合することにより、高エネルギーの短波長レーザーのみならず、低エネルギーの長波長レーザーも使用できるレーザー加工用ポリイミド樹脂組成物が提案されている(特許公報第2919106号)。

しかし、製品強度などの物性面からは、高分子化合物であるポリイミド樹脂に芳香族多環式化合物のような低分子化合物を配合することは好ましいことではない。

#### 【0004】

又一方、重合体構造中に芳香族環、特にベンゼン環を多くもつ市販のポリイミド樹脂の場合、レーザー加工を行うと、黒色の分解生成物(黒色滓)が加工部位周辺に付着する問題があった。

そして近年、電子部品などの用途ではますます微細な加工が求められており、この黒色滓の付着現象は、加工精度を悪化させるだけでなく、導電性に影響するため洗浄除去が必要となり、

Claim 4 which is two kinds or more

### [Description of the Invention]

#### [0001]

#### [Technological Field of Invention]

this invention regards polyimide resin and its solution composition which are suited for one for laser machining.

Furthermore it regards polyimide resin and its solution composition where black slag whereas for details, as for this invention, energy efficiency is high with ultraviolet laser light in microfabrication, occurs due to disassembly quite is little.

#### [0002]

#### [Prior Art]

When ultraviolet laser light which is represented in excimer laser, is irradiated with energy of level or greater which confronts material which has absorption in wavelength region, irradiated part disassembles, APD which scatter is done (Ablative Photodecomposition) with process which is said happens.

Because as for this APD process with fast reaction, as for processing which applies this, thermal damage is little in periphery of irradiated part, also the fabrication precision is superior, recently application to various resin has been researched.

#### [0003]

Among those, vis-a-vis polyimide resin, short wavelength laser of high energy furthermore, polyimide resin composition for laser machining which can use also long wavelength laser of low energy is proposed by mixing specific aromatic polycyclic compound to polyimide precursor, (Japan Patent 2919106 number).

But, as for combining low-molecular weight compound like aromatic polycyclic compound in polyimide resin which is a polymeric compound it is not a desirable thing from product intensity or other property aspect.

#### [0004]

In addition on one hand, in case of commercial polyimide resin which has aromatic ring, especially benzene ring mainly in polymer structure, when laser machining is done, there was a problem where degradation product (black slag) of black deposits in fabrication site periphery.

And recently, with electronic part or other application microscopic processing was sought more and more, as for deposit phenomena of this black slag, in order fabrication precision it deteriorates not only, to have an influence on

生産性低下の原因となっていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、低エネルギーの照射でも効率良く、かつ高精度でレーザー加工ができ、しかも加工部位周辺に黒色滓の付着をほとんど引き起こさないレーザー加工用ポリイミド樹脂を提供し、更にその溶液組成物を提供することにある。

【0006】

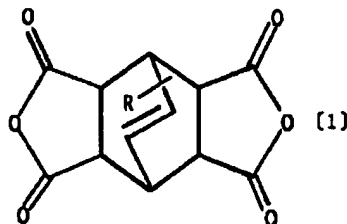
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意努力をした結果、ポリイミド樹脂の分子構造に特定の脂環式構造を導入することによって、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

即ち、本発明の要旨は、第一に、一般式〔1〕

【化 2】



(式中、R は水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基を表す)で表されるビシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物又はそのアルキル置換誘導体〔成分(a<sub>1</sub>)〕、或いは、当該成分(a<sub>1</sub>)とその他のテトラカルボン酸二無水物〔成分(a<sub>2</sub>)〕との混合物からなる酸二無水物成分(A)と、ジアミン成分(B)との脱水縮合反応により得られることを特徴とするレーザー加工用ポリイミド樹脂に存し、第二に、このポリイミド樹脂及び溶剤を必須成分として含むレーザー加工用ポリイミド樹脂溶液組成物に存する。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

electrical conductivity, cleaning and removal became necessary, had become cause of productivity decrease.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention]

Therefore, offers even with lighting of low energy, polyimide resin for the laser machining which objective of this invention is efficient at same time with high precision laser machining is possible, furthermore in fabrication site periphery deposit of black slag for most part does not cause, furthermore it is too offer solution composition.

[0006]

[Means to Solve the Problems]

As for these inventors, as for result of doing diligent effort in order to solve above-mentioned problem, above-mentioned objective is achieved to molecular structure of polyimide resin specific alicyclic structure is introduced by, to discover, this invention was completed.

[0007]

Namely, as for gist of this invention, first, General Formula {1}

[Chemical Formula 2]

It is acquired bicyclo [2.2 . 2] octo-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride or that alkyl substituted derivative which is displayed with (In Formula, R displays alkyl group of hydrogen atom or carbon number 1~4. ) [component (a<sub>1</sub>)], or, this said component (a<sub>1</sub>) with other tetracarboxylic acid dianhydride [component (a<sub>2</sub>)] with acid dianhydride component which consists of blend (A) with, diamine component (B) with by water-eliminating condensation reaction in polyimide resin for laser machining which is made feature existence to do, it exists in this polyimide resin of secondly, and polyimide resin solution composition for laser machining which includes solvent as essential ingredient.

[0008]

[Embodiment of the Invention]

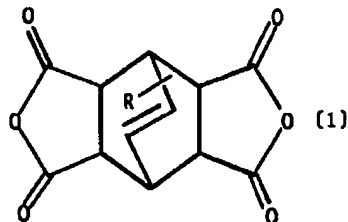
this invention is explained in detail below.

[0009]

本発明のレーザー加工用ポリイミド樹脂のための原料としては、第一に酸二無水物成分(A)が使用される。

この酸二無水物成分(A)としては、まず、下記一般式[1]で表されるビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物又はそのアルキル置換誘導体からなる一群[成分(a<sub>1</sub>)]が挙げられる。

【化 3】

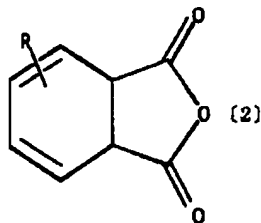


(式中、R は水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基を表す)

[0010]

この一般式[1]で表される化合物は、無水マレイン酸と、下記一般式[2]で表される 1,2-ジヒドロフタル酸無水物又はそのアルキル置換誘導体

【化 4】



(式中、R は水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基を表す)を加熱し、ディールス・アルダー反応させることによって容易に得られる。

[0011]

上記一般式[1]で表される化合物の具体例としては、例えばビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-メチル(又は 7-メチル)-ビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-エチル(又は 7-エチル)-ビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

[0009]

As starting material for polyimide resin for laser machining of this invention, first acid dianhydride component (A) is used.

This acid dianhydride component (A) as, you can list one group [component (a<sub>1</sub>)] which consists of the bicyclo [2.2 . 2] octo-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride or that alkyl substituted derivative which first, is displayed with below-mentioned General Formula {1}.

[Chemical Formula 3]

(In Formula, R displays alkyl group of hydrogen atom or carbon number 1~4. )

[0010]

As for compound which is displayed with this General Formula {1}, 1 and 2 -dihydro phthalic acid where it is displayed with maleic anhydride and below-mentioned General Formula {2} anhydrous ones or that alkyl substituted derivative

[Chemical Formula 4]

It heats (In Formula, R displays alkyl group of hydrogen atom or carbon number 1~4. ), Diels-Alder reaction does it is acquired easily by .

[0011]

for example bicyclo [2.2 . 2] octo-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride、 1- methyl (Or 7 -methyl ) -bicyclo [2.2 . 2] octo-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride、 1- ethyl (Or 7 -ethyl ) -bicyclo you can list the [2.2 . 2] octo-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride etc as embodiment of compound which is displayed with the above-mentioned General Formula {1}.

れる。

【0012】

又、上記酸二無水物成分(A)は、上記一般式〔1〕で表されるビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物又はそのアルキル置換誘導体からなる一群〔成分(a<sub>1</sub>)〕と、その他の酸二無水物〔成分(a<sub>2</sub>)〕との混合物であってもよく、ここで使用するその他の酸二無水物〔成分(a<sub>2</sub>)〕としては、脂肪族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物及び芳香族テトラカルボン酸二無水物よりなる群から選ばれるものが挙げられる。

【0013】

上記脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例えばブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、ペンタン-1,2,4,5-カルボン酸二無水物等が挙げられる。

【0014】

又、上記脂環式テトラカルボン酸二無水物としては、例えばシクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサ-1-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、3-エチルシクロヘキサ-1-エン-3-(1,2), 5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-メチル-3-エチルシクロヘキサ-3-(1,2), 5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-メチル-3-エチルシクロヘキサ-1-エン-3-(1,2), 5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-エチルシクロヘキサ-1-(1,2), 5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-エチルシクロヘキサ-1-(1,2), 3,4-テトラカルボン酸二無水物、1,3-ジプロピルシクロヘキサ-1-(2,3), 3,(2,3)-テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.2]オクタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

【0015】

更に、芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物等が挙げられる。

【0012】

You can list those which are chosen from group which consists of aliphatic tetracarboxylic acid dianhydride, alicyclic tetracarboxylic acid dianhydride and aromatic tetracarboxylic acid dianhydride other acid dianhydride to which also, above-mentioned acid dianhydride component (A), one group which consists of bicyclo [2.2 . 2] octo-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride or that alkyl substituted derivative which is displayed with the above-mentioned General Formula {1} [component (a<sub>1</sub>)] with, other acid dianhydride [component (a<sub>2</sub>)] with is good even with blend, uses here [component (a<sub>2</sub>)] as.

【0013】

As above-mentioned aliphatic tetracarboxylic acid dianhydride, you can list for example butane-1,2,3, 4-tetracarboxylic acid dianhydride, pentane-1,2,4,5-carboxylic acid dianhydride etc.

【0014】

As also, above-mentioned alicyclic tetracarboxylic acid dianhydride, for example cyclobutane tetracarboxylic acid dianhydride, cyclohexane-1,2,4,5-tetracarboxylic acid dianhydride, cyclo hexa -1- en-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride, 3- ethyl cyclo hexa -1- en-3- (1 and 2), 5 and 6 -tetracarboxylic acid dianhydride, 1- methyl-3- ethyl cyclohexane-3- (1 and 2), 5 and 6 -tetracarboxylic acid dianhydride, 1- methyl-3- ethyl cyclo hexa -1- en-3- (1 and 2), 5 and 6 -tetracarboxylic acid dianhydride, 1- ethyl cyclohexane -1- (1 and 2), 5 and 6 -tetracarboxylic acid dianhydride, 1- ethyl cyclohexane -1- (1 and 2), 3 and 4 -tetracarboxylic acid dianhydride, 1, 3- dipropyl cyclohexane -1- (2 and 3), 3, (2 and 3) -tetracarboxylic acid dianhydride, dicyclohexyl-3,4,3', 4'-tetracarboxylic acid dianhydride, bicyclo [2.2 . 1] heptane-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride, bicyclo [2.2 . 2] octane-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride, bicyclo [2.2 . 2] octo-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride etc listing and others.

【0015】

Furthermore, as aromatic tetracarboxylic acid dianhydride, for example pyromellitic dianhydride, 3, 3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride, diphenylether tetracarboxylic acid dianhydride, benzophenone tetracarboxylic acid dianhydride, naphthalene tetracarboxylic acid dianhydride, 2, 2- bis (3 and 4 -dicarboxy phenyl ) propane dianhydride, 1, 4- bis (3 and 4 -dicarboxy phenoxy ) benzene dianhydride etc listing and others.



らる。

【0016】

上記その他の酸二無水物[成分(a<sub>2</sub>)]に含まれる脂肪族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物又は芳香族テトラカルボン酸二無水物は、使用目的により単独で用いてもよいし、二種以上の混合物として用いてもよい。

【0017】

一方、本発明のレーザー加工用ポリイミド樹脂のための原料としては、第二にジアミン成分(B)が使用される。

このジアミン成分(B)としては、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン、芳香族ジアミン及びジアミノポリシロキサンよりなる群から選ばれるものが挙げられる。

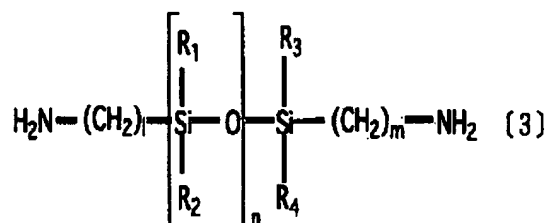
【0018】

上記脂肪族ジアミンとしては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等が挙げられ、脂環式ジアミンとしては、シクロヘキシレンジアミン、シクロオクチレンジアミン、2,5(又は 6)-ビス(アミノメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン或いはそのメチル誘導体やエチル誘導体等が挙げられ、又、芳香族ジアミンとしては、フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等が挙げられる。

【0019】

更に、ジアミノポリシロキサンとしては、例えば下記一般式{3}

【化 5】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> はメチル基又はフェニル基を、l 及び m は 1~10 の整数を、n は 1~20 の整数をそれぞれ表す)で表される脂肪族ジアミノポリシロキサンが挙げられる。

【0020】

【0016】

It is possible to use aliphatic tetracarboxylic acid dianhydride, alicyclic tetracarboxylic acid dianhydride or aromatic tetracarboxylic acid dianhydride which is included the above-mentioned other acid dianhydride [component (a<sub>2</sub>)], with alone with use objective it is possible to use and, as blend of 2 kinds or more.

【0017】

On one hand, secondly diamine component (B) is used as starting material for polyimide resin for the laser machining of this invention.

This diamine component (B) as, you can list those which are chosen from group which consists of aliphatic diamine, alicyclic diamine, aromatic diamine and diamino polysiloxane.

【0018】

As above-mentioned aliphatic diamine, you can list tetramethylene diamine, hexamethylene diamine, octamethylene diamine, dodecamethylene diamine, etc cyclohexylene diamine, cyclooctylene diamine, 2,5 (Or 6)-bis you can list (aminomethyl) bicyclo [2.2.1] heptane or methyl derivative and ethyl derivative etc as alicyclic diamine, you can list phenylenediamine, 4,4'-diamino diphenylether, 2,2-bis (4-amino phenyl) propane, 2,2-bis [4-(aminophenoxy) phenyl] propane etc as the also, aromatic diamine.

【0019】

Furthermore, as diamino polysiloxane, for example below-mentioned General Formula {3}

[Chemical Formula 5]

You can list aliphatic diamino polysiloxane which is displayed with (In Formula, as for R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> methyl group or phenyl group, as for the l and m integer of 1 - 10, as for n integer 1 - 20 is displayed respectively. ).

【0020】

上記ジアミン成分(B)に含まれる脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン、芳香族ジアミン又はジアミノシロキサンは、使用目的により単独で用いてもよいし、二種以上の混合物として用いてもよい。

## 【0021】

本発明におけるレーザー加工用ポリイミド樹脂の製造には、上記酸二無水物成分(A)とジアミン成分(B)とを、両者がほぼ等モル数となるように使用する。

又、酸二無水物成分(A)中の成分(a<sub>1</sub>)[一般式〔1〕で表されるビシクロ〔2.2.2〕オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物又はそのアルキル置換誘導体]の割合は、50~100 モル%、好ましくは 60~100 モル%であり、酸二無水物成分(A)中の当該成分(a<sub>1</sub>)の割合が 50 モル%より少ない場合、レーザー加工時のエネルギー効率が悪化し、黒色滓の発生が目立ってくる。

## 【0022】

又、本発明におけるレーザー加工用ポリイミド樹脂は、上記酸二無水物成分(A)とジアミン成分(B)との脱水縮合反応により得られるものであり、この際に使用する反応溶媒としては、フェノール系溶媒及び非プロトン性極性溶媒等の有機溶媒が挙げられる。

## 【0023】

上記フェノール系溶媒としては、例えばフェノール、4-メトキシフェノール、2,6-ジメチルフェノール、m-クレゾール等が挙げられ、非プロトン性極性溶媒としては、例えば N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-バレロラクトン、γ-ブチロラクトン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。

尚、これらの反応溶媒は、単独又は混合して使用でき、更に、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラリンのような芳香族炭化水素との併用は、イミド化反応の際に生成する水を共沸により除去する効果があるので好都合である。

## 【0024】

即ち、本発明におけるレーザー加工用ポリイミド樹脂を製造する際のイミド化反応においては、上記酸二無水物成分(A)とジアミン成分(B)が縮合反応してポリアミック酸を生じる際や、更にポリアミック酸が環化してイミド化する際に、水が

It is possible to use aliphatic diamine, alicyclic diamine, aromatic diamine or diamino siloxane which is included in the above-mentioned diamine component (B), with alone with use objective it is possible to use and, as blend of 2 kinds or more.

## 【0021】

In order above-mentioned acid dianhydride component (A) with diamine component (B), for both almost to become equimolar number, you use for production of polyimide resin for laser machining in this invention.

As for ratio of component (a<sub>1</sub>) [bicyclo [2.2.2] octo-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride or that alkyl substituted derivative which is displayed with General Formula {1}] in also, acid dianhydride component (A), when with 50 - 100 mole %, preferably 60~100 mole %, ratio of this said component (a<sub>1</sub>) in acid dianhydride component (A) is smaller than 50 mole %, energy efficiency at time of laser machining deteriorates, occurrence of the black slag is conspicuous.

## 【0022】

As for polyimide resin for laser machining in also, this invention, being something which is acquired above-mentioned acid dianhydride component (A) with diamine component (B) with by the water-eliminating condensation reaction, you can list phenol type solvent and aprotic polar solvent or other organic solvent as the reaction solvent which you use in this case.

## 【0023】

As above-mentioned phenol type solvent, you can list for example phenol, 4-methoxy phenol, 2,6-dimethyl phenol, m-cresol, etc for example N-methyl pyrrolidone, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, γ-valerolactone, you can list the; γ-butyrolactone, chloroform, tetrahydrofuran, dioxane etc as aprotic polar solvent.

Furthermore because alone or it mixes and be able to use these reaction solvent, furthermore, combined use with aromatic hydrocarbon like benzene, toluene, xylene, tetralin is an effect which removes water which is formed case of imidization reaction with azeotropic boiling, it is a conducive.

## 【0024】

Namely, when producing polyimide resin for laser machining in this invention, the above-mentioned acid dianhydride component (A) with diamine component (B) condensation reaction doing regarding imidization reaction, occasion where polyamic acid is caused and, furthermore the polyamic acid

生成するが、この水は、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラリン等と共沸させることによって反応系外に除去することができると共に、このようにして発生する水を除去することによりイミド化を促進させることができる。

尚、無水酢酸のような脱水剤を使用すれば、更にイミド化反応を進行し易くすることができる。

【0025】

尚、上記イミド化反応の反応系における上記酸二無水物成分(A)とジアミン成分(B)の濃度としては、当該両成分の合計が 10 乃至 60 重量%、好ましくは 20 乃至 50 重量%であり、この濃度が 10 重量%以下では、反応速度が遅くなると共に分子量が増加しにくくなり、又、この濃度が 60 重量%以上では、重合に伴って反応系の粘度が高くなりすぎるため、単量体の拡散が阻害されて反応系中に残存する結果、得られるポリイミド樹脂の収率が低下するおそれある。

【0026】

又、上記イミド化反応では、必用に応じて重縮合促進剤を加えて反応を速やかに完結させることができる。

そして、この重縮合促進剤としては、塩基性重縮合促進剤及び酸性重縮合促進剤を用いることができ、両者を併用することもできる。

【0027】

上記塩基性重縮合促進剤としては、例えば N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、 $\alpha$ -ピコリン、 $\beta$ -ピコリン、 $\gamma$ -ピコリン、2,4-ルチジン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、N-メチルモルホリン等が挙げられ、酸性重縮合促進剤としては、例えば安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシフェニル酢酸、4-ヒドロキシフェニルプロピオン酸、リン酸、p-フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、クロトン酸等が挙げられる。

【0028】

上記重縮合促進剤の使用量は、酸二無水物成分(A)に対して 1~50 モル%、好ましくは 5~35%であり、これらの重縮合促進剤を用いることにより、反応温度を低く設定できるため、しばしば着色を引き起こす原因とされている加熱による副反応を防げるだけでなく、反応時間も大幅に短

doing, cyclization when imidization doing, water forms, but the benzene, toluene, xylene, tetralin etc and azeotropic boiling it does this water, as it can remove outside reaction system with, imidization can be promoted by removing water which occurs in this way.

Furthermore if drying agent like acetic anhydride is used, furthermore it can make easy to advance imidization reaction.

【0025】

Furthermore total of this said both components being 10 to 60 weight%, preferably 20 to 50 weight% above-mentioned acid dianhydride component in reaction system of above-mentioned imidization reaction (A) with as concentration of diamine component (B), this concentration with 10 weight % or less, as reaction rate becomes slow, molecular weight becomes difficult to increase, this concentration of also, with 60 weight % or more, viscosity of reaction system becomes too high because attendant upon polymerization, scattering of monomer being done, inhibition result which remains in reaction system, yield of polyimide resin which is acquired decreases, you fear.

【0026】

Reaction it can complete with also, above-mentioned imidization reaction, rapidly including condensation polymerization promoter according to necessary.

And, as this condensation polymerization promoter, be able to use basic condensation polymerization promoter and acidic condensation polymerization promoter, it is possible also to jointly use both.

【0027】

As above-mentioned basic condensation polymerization promoter, for example N, N- dimethyl aniline, N, N- diethylaniline, pyridine, quinoline, isoquinoline,  $\alpha$ -picoline, the  $\beta$ -picoline, the  $\gamma$ -picoline, 2, 4- lutidine, triethylamine, tributyl you can list amine and tri pentyl amine, N- methylmorpholine, etc for example benzoic acid, o-hydroxybenzoic acid, m-hydroxybenzoic acid, p-hydroxybenzoic acid, 2, 4- dihydroxy benzoic acid, p-hydroxyphenyl acetic acid, you can list 4 -hydroxyphenyl propanoic acid, phosphoric acid, p- phenol sulfonic acid, p-toluenesulfonic acid, crotonic acid etc as acidic condensation polymerization promoter.

【0028】

amount used of above-mentioned condensation polymerization promoter vis-a-vis acid dianhydride component (A) because with 1 - 50 mole %, preferably 5~35%, reaction temperature can be set low by using these condensation polymerization promoter, not only being able to prevent side reaction with heating which is made the cause

縮でき、経済的である。

【0029】

本発明におけるレーザー加工用ポリイミド樹脂の製造には、従来公知の方法が採用でき、比較的高温で酸二無水物成分(A)とジアミン成分(B)を重合させる一段重合法、或いは、低温でまずポリアミック酸を合成し、その後に高温でイミド化反応させる二段重合法のいずれによってもよい。

【0030】

一段重合法による場合は、反応温度は120~350 deg C、好ましくは150~300 deg Cであり、反応時間は0.5~20 時間、好ましくは1~15 時間である。

又、二段重合法による場合は、ポリアミック酸合成を0~120 deg C、好ましくは60~110 deg Cの温度で、0.5~100 時間、好ましくは1~80 時間行い、続いてイミド化反応を120~350 deg C、好ましくは150~300 deg Cの温度で、0.5~20 時間、好ましくは1~10 時間行う。

【0031】

このようにして得られたレーザー加工用ポリイミド樹脂溶液は、そのままの状態の後述する本発明のレーザー加工用ポリイミド樹脂溶液組成物等として使用に供することもできるし、又、溶媒を除去して固体のレーザー加工用ポリイミド樹脂を得ることもできる。

更に、得られたポリイミド溶液に貧溶媒を加えて再沈殿させる等の方法により、精製されたポリイミド樹脂を得ることもできる。

【0032】

このようにして得られた本発明のレーザー加工用ポリイミド樹脂は、通常0.1~1.5の対数粘度を有し、ポリイミド樹脂本来の耐熱性を保持したままで、溶媒への溶解性に優れている。

【0033】

更に、本発明のレーザー加工用ポリイミド樹脂は、レーザー加工用材料としてエネルギー効率等の面で優れた性能を示すものであり、例えば波長248nmのKrFエキシマーレーザーにより径10~20  $\mu\text{m}$  程度の穴開け加工を行う場合、必要とするレーザーエネルギーは従来の樹脂の数 $\text{J}/\text{cm}^2$ に比べて、その値が約1/6から約1/2に低減され、しかも黒色滓の生成もほとんど観測さ

which often causes coloration, greatly be able to shorten also reaction time, it is a economical.

【0029】

Be able to adopt to production of polyimide resin for laser machining in the this invention, method of prior public knowledge, with relatively high temperature acid dianhydride component (A) with its synthesizes polyamic acid first with one step polymerization method, or low temperature which polymerize diamine component (B) after that with high temperature it is good with whichever of two-stage polymerization method which imidization reaction is done.

【0030】

With one step polymerization method when, as for reaction temperature with 120 - 350 deg C, preferably 150~300 deg C, as for the reaction time they are 0.5 - 20 hour, preferably 1~15 hours.

With also, two-stage polymerization method when, it synthesizes polyamic acid with temperature of 0 - 120 deg C, preferably 60~110 deg C, 0.5 - 100 hour, preferably 1~80 hour, continuously with temperature of 120 - 350 deg C, preferably 150~300 deg C, 0.5 - 20 hour, preferably 1~10 hours does imidization reaction.

【0031】

polyimide resin solution for laser machining which it acquires in this way, it is possible also to offer to use, as polyimide resin solution composition etc for laser machining of this invention which it mentions later with that way state and, removing the also, solvent, can also obtain polyimide resin for laser machining of solid.

Furthermore, is possible also fact that polyimide resin which was refined by or other method which reprecipitate is done including poor solvent, is obtained to polyimide solution which is acquired.

【0032】

polyimide resin for laser machining of this invention which it acquires in this way has usually 0.1 - 1.5 intrinsic viscosity, in while polyimide resin original heat resistance is kept, is superior in solubility to solvent.

【0033】

Furthermore, as for polyimide resin for laser machining of this invention, being something which shows performance which is superior in energy efficiency or other aspects material for laser machining, when it does broaching of diameter 10-20  $\mu\text{m}$  extent with KrF excimer laser of for example wavelength 248 nm, as for laser energy which it needs value from approximately 1/6 is decreased in approximately 1/2 in comparison with several  $\text{J}/\text{cm}^2$  of

れない。

【0034】

更に又、本発明のレーザー加工用ポリイミド樹脂は、上記の通り各種溶媒に対し良好な溶解性を示すため、これを本発明のレーザー加工用ポリイミド樹脂溶液組成物とすることができる。

【0035】

上記ポリイミド樹脂溶液組成物のための溶媒としては、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール、2-メトキシエタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート、メチルメキシプロピオネート、乳酸エチル、クレゾール、ピリジン等を挙げることができる。

【0036】

上記溶媒としては、特に、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトンが、ポリイミド樹脂の溶解性が良好であること、及び、塗料やコーティング剤として使用する際の揮発性が適切であることから、好ましい。

【0037】

上記レーザー加工用ポリイミド樹脂溶液組成物には、これが必須とする上記成分の他、必用に応じ分散剤、沈降防止剤、レベリング剤、可塑剤、顔料等の塗料ないしコーティング剤に用いられる添加剤を適宜配合することができる。

塗料ないしコーティング剤を調整する場合の方法としては、通常使用される方法、例えばディスペーで攪拌する方法、サンドミルで分散する方法等が使用できる。

【0038】

又、本発明のポリイミド樹脂は、成形用樹脂材料或いは溶液組成物として IC 等の電子材料部品のコーティング材料、液晶配向膜、カラーフィルター保護膜、光応答システムの電子スイッチ、光ファイバーの分岐用の素子材料等のエレクトロニクス分野やオプトエレクトロニクス分野において有用である。

conventional resin, Furthermore either formation of black slag is not observed for mostpart.

【0034】

Furthermore polyimide resin for laser machining of also, this invention in order to show the satisfactory solubility above-mentioned sort vis-a-vis various solvent, can designate this as polyimide resin solution composition for laser machining of this invention.

【0035】

As solvent for above-mentioned polyimide resin solution composition, N- methyl pyrrolidone, N, N- dimethylformamide, N, N- dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide,  $\gamma$ -valerolactone,  $\gamma$ -butyrolactone, cyclohexanone, methylethyl ketone, chloroform, tetrahydrofuran, dioxane, anisol, 2- methoxy ethanol, propylene glycol monomethyl ether acetate, methyl methoxy propionate, ethyl lactate, cresol, pyridine etc can be listed.

【0036】

As above-mentioned solvent, especially, N- methyl pyrrolidone, N, N- dimethylformamide, N, N- dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide,  $\gamma$ -valerolactone,  $\gamma$ -butyrolactone, solubility of polyimide resin is satisfactory, when using, and, as paint and coating agent from fact that volatility is appropriate, it is desirable.

【0037】

In polyimide resin solution composition for above-mentioned laser machining, additive which is used for dispersant, antisepting agent, leveling agent, plasticizer, pigment or other paint or coating agent other than above-mentioned component which this makes necessary, according to necessary can be combined appropriately.

Method usually of being used as method when paint or the coating agent is adjusted. Method of agitating with for example disperser. You can use method etc which is dispersed with sand mill.

【0038】

polyimide resin of also, this invention is useful in element material or other electronics field and optoelectronics field for the branch of electronic switch, optical fiber of coating material, liquid crystal alignment film, color filter—protective film, optical response system of IC or other electronic material part as molding resin material or solution composition.

【0039】

## 【実施例】

以下、実施例を示して本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

【0040】

尚、以下の実施例及び比較例における実験方法及び条件は、下記の通りである。

【0041】

## (1)ポリイミド樹脂の合成

酸二無水物成分(A)0.5 モルとジアミン成分(B)0.5 モルを、溶媒である $\gamma$ -ブチロラクトン 1 リットル中に投入した後、攪拌して溶解し、温度 200 deg C で 3 時間反応させ、ポリイミド樹脂を合成した。

そして、得られた溶液をそのまま或いは $\gamma$ -ブチロラクトンで樹脂濃度を調節し、ポリイミド樹脂溶液組成物として用いた。

【0042】

## (2)ポリイミド膜の作製

上記(1)で得たポリイミド樹脂溶液組成物をスピンコーターでガラス基板に均一に塗布し、180 deg C に加熱して溶剤を除去し、所定の厚さ(原則として 20  $\mu$  m)のポリイミド膜とした。

【0043】

## (3)レーザー加工

ポリイミド膜のレーザー加工は、KrF エクシマーレーザー照射装置(LAMBDA PHYSIK LEXTRA100)を用い、これを 1mm×5mm の矩形スリットを通して照射した。

標準の照射条件は、25 deg C の空气中、パルス強度 400mJ/cm<sup>2</sup>、パルス繰り返し速度 1pps とした。

【0044】

## (4)エネルギー効率の評価

エネルギー効率は即ちエッチング速度( $\mu$  m/p)であり、照射方向におけるサンプル断面の 1 パルスあたりにエッチングされた深さ( $\mu$  m)で評価した。

【0045】

[0039]

## [Working Example(s)]

Below, showing Working Example, furthermore you explain this invention in detail, but this invention is not something which is restricted with these.

[0040]

Furthermore experimental method and condition in Working Example and Comparative Example below are below-mentioned sort.

[0041]

## Synthesis of (1) polyimide resin

acid dianhydride component (A) 0.5 mole and diamine component (B) the; ga which is a solvent -butyrolactone 1 liter after throwing in, agitating 0.5 mole, it melted, 3 hours reacted with temperature 200 deg C, synthesized polyimide resin.

And, solution which is acquired that way or you adjusted resin concentration with the; ga -butyrolactone, you used as polyimide resin solution composition.

[0042]

## Production of (2) polyimide film

With spin coater in glass substrate application it did polyimide resin solution composition which is acquired with above-mentioned (1) in uniform, heated to 180 deg C and removed solvent, made polyimide film of predetermined thickness (As principle 20;mu m).

[0043]

## (3) laser machining

Irradiated this through rectangular slit of 1 mm X 5 mm laser machining of polyimide film making use of KrF excimer laser illuminator (LAMB DAP HYSIK LEXTRA100).

irradiation condition of standard, in air of 25 deg C, made pulse intensity 400 mJ/cm<sup>2</sup>, pulse repetition velocity 1pps.

[0044]

## evaluation of (4) energy efficiency

energy efficiency namely with etching velocity ( $\mu$  m/p), in per pulse of sample cross section in the irradiation direction evaluation it did with depth ( $\mu$  m) which etching is done.

[0045]

## (5) 黒色滓の評価

レーザー加工した部位を写真撮影し、黒色滓の付着量を目視で比較した。

【0046】

## (6) 断面形状の測定

レーザー加工した部位の表面状態(特に断面形状)を、表面形状測定顕微鏡(キーエンス社製 VF-7500)によって測定した。

【0047】

## (7) 樹脂の対数粘度測定

30±0.1 deg C の恒温槽中、ポリイミド樹脂粉末 0.5g を N-メチルピロリドン 100ml に溶解して得た溶液を、ウベローデ粘度計で測定し、次式より算出した。

$$\text{対数粘度 } \eta = [\ln(t/t_s)] / 0.5$$

(式中、t はポリイミド樹脂溶液の落下時間、ts は N-メチルピロリドンだけの落下時間を表す)

【0048】

## (8) 使用化合物

実施例及び比較例で使用了化合物は、以下の表 1 の通りである。

【0049】

【表 1】

## evaluation of (5) black slag

site which laser machining is done photographing was done, amount of deposition of the black slag was compared with visual.

[0046]

## Measurement of (6) cross section shape

surface state (Especially cross section shape ) of site which laser machining is done, was measured with surface profile measurement microscope (key en s supplied VF-7500 ).

[0047]

## intrinsic viscosity measurement of (7) resin

30 +/- in constant temperature tank of 0.1 deg C, melting polyimide resin powder 0.5g in N- methyl pyrrolidone 100 ml, it measured solution which it acquires, with Ubbelohde viscometer, calculated from next formula.

$$\text{intrinsic viscosity; } \eta = [\ln (t/t_s)] / 0.5$$

(In Formula, as for t as for drop time, ts of polyimide resin solution displays drop time only of N- methyl pyrrolidone. )

[0048]

## (8) used compound

compound which is used with Working Example and Comparative Example is sort of Table 1 below.

[0049]

[Table 1]

化合物 No	構造式	化合物名
1		ビスタロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物
2		3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物
3		無水ピロメリット酸
4		2,5(又は 6) -ビス(アミノメチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン
5		ジアミノポリシロキサン
6		2,2-ビス[4-(アミノフェノキシ)フェニル]プロパン
7		4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

## 【0050】

## 実施例 1

## I. ポリイミド樹脂の合成

ビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物(表 1 中の化合物 1)0.5 モルと、2,5(又は 6)-ビス(アミノメチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン(表 1 中の化合物 4)0.5 モルとを、 $\gamma$ -ブチロラクトンに溶解し、前記(1)の条件で重縮合反応させ、ポリイミド樹脂を合成した。

得られた樹脂溶液を $\gamma$ -ブチロラクトンによって

## 【0050】

## Working Example 1

## Synthesis of I. polyimide resin

bicyclo [2.2 . 2] octo-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride (compound 1 in Table 1 ) 0.5 mole and, 2 and 5 (Or 6) -bis (aminomethyl ) bicyclo [2.2 . 1] heptane (compound 4 in Table 1 ) it melted 0.5 mole , in the;  $\gamma$ -butyrolactone, condensation polymerization did with the condition of aforementioned (1), synthesized polyimide resin.

You adjusted resin solution which it acquires resin



樹脂濃度 30wt%に調整し、ポリイミド樹脂溶液組成物とした。

次いで、前記(2)の条件で厚さ 20  $\mu\text{m}$  のポリイミド膜を作製した。

尚、ここで得られたポリイミド樹脂の対数粘度は 0.30 であった。

【0051】

## II. レーザー加工及び評価

パルス強度 400mJ/cm<sup>2</sup>、パルス数 35、パルス繰り返し速度 1pps で、上記 I. で得られたポリイミド膜を加工した。

エッチング速度は 0.35  $\mu\text{m/p}$  であった。

このレーザー加工においては、図 1 に示す通り、黒色滓は全く見られなかった。

【0052】

### 実施例 2

#### I. ポリイミド樹脂の合成

ビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物(表 1 中の化合物 1)0.5 モルと、2,5(又は 6)-ビス(アミノメチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン(表 1 中の化合物 4)0.44 モル及びジアミノポリシロキサン(表 1 中の化合物 5 であり、一般式{3}中において l は 3、m は 3、n は 9 に相当する)0.06 モルを実施例 1 と同様に反応させ、更にポリイミド膜を作製した。

【0053】

## II. レーザー加工及び評価

実施例 1 と同様にレーザー加工とポリイミド樹脂の評価を行った。

エッチング速度は 0.55  $\mu\text{m/p}$  で、黒色滓は全く見られなかった。

【0054】

### 比較例 1

ポリイミド膜として、厚さ 25  $\mu\text{m}$  の KAPTON フィルム([商品名]東レ・デュポン(株)製:表 1 中の化合物 3 と化合物 7 の重縮合体)を用いて、実施例 1 と同じ条件でレーザー加工をした結果、エッチング速度は 0.16  $\mu\text{m/p}$  であった。

又、図 1 に示すように、黒色滓の付着がかなりの程度認められた。

【0055】

concentration 30 wt% with the  $\gamma$ -butyrolactone, made polyimide resin solution composition.

Next, polyimide film of thickness 20  $\mu\text{m}$  was produced with condition of aforementioned (2).

Furthermore intrinsic viscosity of polyimide resin which is acquired here was 0.30.

【0051】

## II. laser machining and evaluation

With pulse intensity 400 mJ/cm<sup>2</sup>, number of pulses 35, pulse repetition velocity 1pps, the polyimide film which is acquired with the above-mentioned I. was processed.

etching velocity was 0.35  $\mu\text{m/p}$ .

Regarding this laser machining, as shown in Figure 1, black slag was not completely seen.

【0052】

### Working Example 2

#### Synthesis of I. polyimide resin

bicyclo [2.2 . 2] octo-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride (compound 1 in Table 1 ) 0.5 mole and, 2 and 5 (Or 6) -bis (aminomethyl ) bicyclo [2.2 . 1] heptane (compound 4 in Table 1 ) 0.44 mole and diamino polysiloxane (With compound 5 in Table 1, as for l 3, as for m 3, as for n it equals to 9 in in General Formula {3} . ) 0.06 mole reacting in sameway as Working Example 1, furthermore it produced polyimide film.

【0053】

## II. laser machining and evaluation

evaluation of laser machining and polyimide resin was done in same way as the Working Example 1.

As for etching velocity with 0.55  $\mu\text{m/p}$ , as for black slag it was not seen completely.

【0054】

### Comparative Example 1

As polyimide film, making use of KAPTON film (compound 3 in [tradename] Du Pont-Toray Co. Ltd. (DB 69-065-5105) Ltd. make: Table 1 and condensation polymer of compound 7) of thickness 25  $\mu\text{m}$ , as the Working Example 1 as for result of doing laser machining with same condition, as for etching velocity they were 0.16  $\mu\text{m/p}$ .

As shown in also, Figure 1, considerable extent it could recognize the deposit of black slag.

【0055】

## 比較例 2

ポリイミド膜として、厚さ  $30\mu\text{m}$  のユーピレックス R フィルム([商品名]宇部興産(株)製:表 1 中の化合物 2 を使用した重縮合体)を用いて、実施例 1 と同じ条件でレーザー加工した結果、エッチング速度は  $0.14\mu\text{m/p}$  であった。

又、図 1 に示すように、黒色滓の付着がかなり認められた。

【0056】

## 比較例 3

ポリイミド膜として、厚さ  $30\mu\text{m}$  のユーピレックス S フィルム([商品名]宇部興産(株)製:表 1 中の化合物 2 を使用した重縮合体)を用いて、実施例 1 と同じ条件でレーザー加工した結果、エッチング速度は  $0.15\mu\text{m/p}$  であり、黒色滓の付着は比較例 1 と同程度であった。

【0057】

以上の実施例 1 及び 2 と比較例 1~3 のデータを比較すると、以下の表 2 に明らかなように、実施例 1 及び 2 の本発明のポリイミド樹脂膜は、比較例 1~3 の樹脂フィルムに比較して、いずれもエッチング速度が大きかった。

又、図 1 からわかるように、比較例 1~3 では黒色滓がはっきり観察されるのに対し、実施例 1 ではほとんど認められなかった。

【0058】

## 実施例 3~5

## I. ポリイミド樹脂の合成

酸二無水物成分(A)及びジアミン成分(B)の組み合わせとその割合を変えて、各ポリイミド樹脂を合成した。

合成条件を表 2 に示す。

【0059】

## II. レーザー加工及び評価

実施例 1 と同様にレーザー加工とポリイミド樹脂の評価を行った。

結果を表 2 に示す。

【0060】

## 実施例 6

## Comparative Example 2

As polyimide film, making use of Ubilex Rfilm ([tradename] Ube Industries Ltd. (DB 69-056-0008) make condensation polymer which uses compound 2 in the:Table 1) of thickness  $30\mu\text{m}$ , as for result which laser machining is done, as for etching velocity they were  $0.14\mu\text{m/p}$  with same condition as Working Example 1.

As shown in also, Figure 1, it could recognize deposit of black slag quite.

【0056】

## Comparative Example 3

As polyimide film, making use of Ubilex Sfilm ([tradename] Ube Industries Ltd. (DB 69-056-0008) make condensation polymer which uses compound 2 in the:Table 1) of thickness  $30\mu\text{m}$ , as for result which laser machining is done, as for etching velocity with  $0.15\mu\text{m/p}$ , as for deposit of black slag it was a Comparative Example 1 and a same extent with the same condition as Working Example 1.

【0057】

When Working Example 1 and 2 above and data of Comparative Example 1~3 are compared, in order to be clear in Table 2 below, as for polyimide resin film of this invention of the Working Example 1 and 2, by comparison with resin film of Comparative Example 1~3, in each case the etching velocity was large.

As understood from also, Figure 1, with Working Example 1 it was not for most part recognized with Comparative Example 1~3 vis-a-vis black slag being clearly observed.

【0058】

## Working Example 3~5

## Synthesis of I. polyimide resin

acid dianhydride component (A) and changing combination of diamine component (B) and theratio, it synthesized each polyimide resin.

synthesis condition is shown in Table 2.

【0059】

## II. laser machining and evaluation

evaluation of laser machining and polyimide resin was done in same way as the Working Example 1.

Result is shown in Table 2.

【0060】

## Working Example 6

実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 の各ポリイミド樹脂に対し、パルス数がそれぞれ 40,200 及び 200 でレーザー加工を施した。

このときの断面形状を図 2 に示す。

実施例 1 のポリイミド樹脂は、比較例 1 及び 2 のポリイミド樹脂に比べて加工断面がシャープであり、微細加工における解像度に優れていることが明らかである。

又、実施例 1 のポリイミド樹脂は、比較例 1 及び 2 に比べ、パルス数が 5 分の 1 と小さい割には、照射方向のエッチング深度が大きいことが確認できる。

【0061】

【表 2】

実施例	重 合 条 件				重 合 結 果	
	酸二無水物	(モル)	ジアミン	(モル)	エッチング速度 ( $\mu\text{m/p}$ )	黒色滓の付着度
実施例 1	化合物 1	0.50	化合物 4	0.50	0.35	付着なし
実施例 2	化合物 1	0.50	化合物 4 化合物 5	0.44 0.06	0.55	付着なし
実施例 3	化合物 1	0.50	化合物 4 化合物 6	0.30 0.20	0.30	付着なし
実施例 4	化合物 1 化合物 2	0.35 0.15	化合物 4 化合物 6	0.30 0.20	0.26	付着ほとんど なし
実施例 5	化合物 1 化合物 3	0.40 0.10	化合物 4 化合物 5	0.47 0.03	0.32	付着ほとんど なし
比較例 1	化合物 3	.....	化合物 7	.....	0.16	付着多い

【0062】

【発明の効果】

本発明のポリイミド樹脂は、レーザー光のエネルギー効率が高く、低エネルギーの照射でも効率良く、かつ高精度でレーザー加工ができ、しかも加工部位周辺に黒色滓がほとんど発生しない。

【0063】

又、本発明のポリイミド樹脂は、IC 等の電子材料部品のコーティング材料、液晶配向膜等のエレクトロニクスやオプトエレクトロニクス分野において有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

Vis-a-vis each polyimide resin of Working Example 1, Comparative Example 1 and Comparative Example 2, number of pulses respectively administered laser machining with 40,200 and 200.

cross section shape of this time is shown in Figure 2.

As for polyimide resin of Working Example 1, processing cross section being sharp in comparison with polyimide resin of Comparative Examples 1 and 2, it is superior in resolution in microfabrication, it is clear.

As for polyimide resin of also, Working Example 1, number of pulses 1/5 is small in comparison with Comparative Examples 1 and 2, comparatively, etching depth of irradiation direction is large, you can verify.

【0061】

[Table 2]

【0062】

[Effects of the Invention]

As for polyimide resin of this invention, energy efficiency of laser light to be high, be efficient even with lighting of low energy, at same time laser machining be possible with high precision, furthermore black slag does not occur for most part in fabrication site periphery.

【0063】

polyimide resin of also, this invention is useful in coating material, liquid crystal alignment film or other electronics and optoelectronics field of the IC or other electronic material part.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]



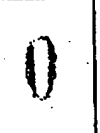

実施例 1 のポリイミド樹脂膜及び比較例 1 乃至比較例 3 のポリイミド樹脂フィルムについて、レーザー加工した部位の黒色滓の付着状態を示す表。

【図2】

実施例 1 のポリイミド樹脂膜及び比較例 1、比較例 2 のポリイミド樹脂フィルムのレーザー加工部分の断面図。

### Drawings

【図1】

実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
			

Concerning polyimide resin film of Working Example 1 and polyimide resin film of Comparative Example 1 to Comparative Example 3, the laser machining chart which shows deposition state of black slag of site which is done.

[Figure 2]

polyimide resin film of Working Example 1 and sectional view. of laser machining part of polyimide resin film of Comparative Example 1、 Comparative Example 2

[Figure 1]

【図2】

[Figure 2]

